



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07207166 A**(43) Date of publication of application: **08 . 08 . 95**(51) Int. Cl. **C08L101/10**(21) Application number: **06103042**(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**(22) Date of filing: **17 . 05 . 94**(72) Inventor:
WATABE TAKASHI
YAMAMOTO HIROTSUGU
HIROSE MIKA
DOI TAKAO
HAYAKAWA KIYOKO(30) Priority: **03 . 12 . 93 JP 05304174**(54) **ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION**

(57) Abstract

PURPOSE: To obtain a room temperature curing composition having high curing rate, quickly curable especially at a low temperature and useful as an elastic sealant, etc., by using a reaction product of a silicon compound and an organic tin compound as a curing catalyst.

CONSTITUTION: This room temperature curing composition contains (A) 100 pts.wt. of an organic polymer containing one or more Si-containing groups containing Si atom bonded to OH and/or hydrolyzable

group in one molecule on the average of the whole molecules and (B) 0.01-10 pts.wt. of a curing catalyst produced by reacting (i) an Si compound containing Si atom bonded to OH and/or hydrolyzable group with (ii) an organic tin compound. The component A is preferably produced by using (C) a double metal cyanide complex, concretely a complex composed mainly of zinc hexacyanocobaltate as a catalyst and a derivative of a polyoxyalkylene polymer having a number-average molecular weight of $\approx 5,000$ (concretely ethylene oxide, etc.) and produced by polymerizing an alkylene oxide as an initiator.

COPYRIGHT: (C)1995.JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207166

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 8 L 101/10

識別記号
L T B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-103042

(22) 出願日 平成6年(1994)5月17日

(31) 優先権主張番号 特願平5-304174

(32) 優先日 平5(1993)12月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山本 博嗣

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 廣瀬 美加

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57) 【要約】

【構成】 少なくとも1個の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体100重量部と、硬化触媒としての、ジエーノープチルスズジラウレート等の有機スズ化合物とテトラエトキシシラン等の加水分解性ケイ素基を有する低分子ケイ素化合物との反応物0.01～10重量部とを含有する室温硬化性組成物。

【効果】 組成物が速く硬化し、特に低温での組成物の硬化が速い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基及び/又は加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素含有基を全分子平均で1分子当たり1個以上有する有機重合体(A)及び、その100重量部に対し、硬化触媒(B)として、水酸基及び/又は加水分解性基の結合したケイ素原子を含む低分子ケイ素化合物(C)と有機スズ化合物(D)との反応物を0.01～1.0重量部を含有することを特徴とする室温硬化性組成物

【請求項2】 有機重合体(A)が、複合金属アミン化合物錯体(E)を触媒として開始剤にアルキルシロキサンを重合させて得られる数平均分子量5000以上のポリシロキサン(アルキル)重合体(F)の誘導体である、請求項1の室温硬化性組成物

【請求項3】 複合金属アミン化合物錯体(E)が、亜鉛ヘキサ、アルコバレン、ニトロを主成分とする錯体である、請求項2の室温硬化性組成物

【請求項4】 ポリシロキサン(アルキル)重合体(F)が、ロチレンシロキサン、ポリメチルシロキサン及びメチルシロキサンから選ばれる少なくとも1種のアルキルシロキサンを重合して得られる重合体である、請求項2の室温硬化性組成物

【請求項5】 前記ケイ素含有基が、下記式(1)で示されるケイ素含有基である、請求項1～4から選ばれる1項に記載の室温硬化性組成物

【化1】 $\text{Si-X, R}^1\text{-}\cdots$ (1)

ただし、式中R¹は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、Xは水酸基又は加水分解性基、aは1、2又は3である。

【請求項6】 ケイ素化合物(C)が、下記式(2)で示されるケイ素化合物である、請求項1～5から選ばれる1項に記載の室温硬化性組成物

【化2】 $\text{R}^2\text{Si-X}^1\text{-}\cdots$ (2)

ただし、式中R²は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、X¹は水酸基又は加水分解性基、bは0、1、2又は3である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、例えば成型、リコーティング樹脂として知られるような、末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の化合物の硬化反応を利用して、シーリング材、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。

【0003】 そのような末端加水分解性ケイ素基を有する公知の重合体は、例えば特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報、特公昭61-18582号公報に提案されている。

【0004】 末端加水分解性ケイ素基を有する重合体のうち、特に加水分解性ケイ素基としてアルコキシ、シリル基を有する化合物では、室温硬化性を付与するためには、いわゆる硬化触媒を使用することが通常行われる。そのような硬化触媒としては、カルボ、酸、金属塩、酸性又は塩基性化合物などが用途によって使い分けられており、なかでも有機スズ化合物及び/又はスズ、カルボ、酸、塩が一般的である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ポリシロキサン、ポリメチルシロキサン、ポリメチルシロキサンなどの4価の有機スズ化合物を触媒として使用し、前記公知例に提案されている比較的低い分子量のアルコキシ化合物を硬化剤として用いた場合、加水分解性ケイ素基を導入する方法により製造された、加水分解性ケイ素基を有する重合体と、充填剤などからなる混合物を硬化させた場合、硬化速度が不十分であった。

【0006】 また、特開平1-58219号公報に提案されているような、アルコキシ、シリル基を有する化合物との反応物を用いた場合には、常温での硬化速度はかなり改善されるが、冬期の使用などを考慮した場合、低温での硬化速度が未だ不十分であった。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明では、硬化触媒として、ケイ素化合物(C)と有機スズ化合物(D)との反応物を用いることによりこのような欠点を解消することが可能となった。すなわち、本発明は水酸基及び/又は加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素含有基を全分子平均で1分子当たり1個以上有する有機重合体(A)及び、その100重量部に対し、硬化触媒(B)として、水酸基及び/又は加水分解性基の結合したケイ素原子を含む低分子ケイ素化合物(C)と有機スズ化合物(D)との反応物を0.01～1.0重量部を含有することを特徴とする室温硬化性組成物である。

【0008】 本発明において、有機重合体(A)は、ポリシロキサン(アルコキシ)重合体、ポリシロキサン(アルキル)重合体、ポリメチルシロキサン重合体、シリル系重合体、シリル系重合体などの誘導体であることが好ましく、とりわけ、ポリシロキサン(アルキル)重合体の誘導体であることが好ましい。複合金属アミン化合物錯体(E)を触媒として開始剤にアルコキシ、シロキサンを重合させて得られる数平均分子量5000以上のポリシロキサン(アルキル)重合体(F)の誘導体であることが特に好ましい。

【0009】 複合金属アミン化合物錯体(E)を使用することにより、従来のアルコキシ系触媒を使用して製造したポリシロキサン(アルコキシ)重合体よりM₁/M₂が狭く、より高分子量で、より低粘度のポリシロキサン(アルキル)重合体(F)が得られる。ここで、M₁/M₂は1/8以

2

10

10

20

20

30

30

30

.161

 $\bar{F}_3()$

-1-

【0019】(イ)官能基を有する水溶性アルキル化合物の末端にオレフィン基を導入したものと下記式(3)で表されるオレフィン化合物を反応させる方法。

ただし、式中 $R_1 = X_1$ は前記に同じである。

【0022】 (2) 官能基を有するポリオキニアルキン化合物の末端に下記式(4)で表される化合物を反応させる方法

ただし、式中 R^1 、 X 、 a は前記に同じ、 R^2 は炭素数 1~17 の飽和化水素基である。

$$[\text{化6}] \quad R^1_{\text{A}} + S + X_{\text{A}} = R^1_{\text{W}} + \dots \quad (5)$$

【００２６】（二）官能基を有するポリシキソランキレ化合物の末端に、 W^{a} 基を導入し、そのポリシキソラン基と、 W^{b} がイルカ主基である前記式（５）で表されるケイ素化合物のイルカ主基を反応させる方法。

【００２８】本発明における有機重合体（Ａ）としては、数平均分子量５０００～３００００の有機重合体を使用できる。有機重合体（Ａ）の数平均分子量が５００より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなる。

【0036】有機シロキサン化合物(II)としては、ジメチルシロキサン；モノメチルシロキサンなどのシロキサン類；ジブチルシロキシラウレート、ジブチルシロキサセサート、ジブチルシロキシレオネート、ブチルシロキシアキルエーテル、ヒスカルナとのカルボ酸塩；ジブチルシロキシメトキシドなどのシロキサンアルコキシド類；ジブチルシロキシアセチルアセリナートなどのシロキサン類。

【0043】本発明の室温硬化性組成物は、室温で湿分

50

存在下で硬化し、特に弾性シーラント用、接着剤用として使用できる

【0044】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。まず参考例1～3により有機重合体(A)の製造例を示す。次に参考例4～8により硬化触媒(B)の製造例を示す。

【0045】【参考例1】特開平3-72527号公報記載の方法により、分子量1000のジメチレンジクロールプロピレン、オキソ付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバネートグライム錯体にてジクロロシロキソ付加の重合を行い、数平均分子量19000、 M_w/M_n が1.38のポリオキシプロピレンシロキソを得、末端水酸基をアシルオキシ基に変換し、さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当り平均1.6個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体(P1)を得た。

【0046】【参考例2】特開平3-72527号公報記載の方法により、分子量1000のジメチレンジクロールプロピレン、オキソ付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバネートグライム錯体にてジクロロシロキソ付加の重合を行い、数平均分子量15000、 M_w/M_n が1.42のポリオキシプロピレンシロキソを得、末端水酸基をアシルオキシ基に変換し、さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子*

*当り平均1.4個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体(P2)を得た。

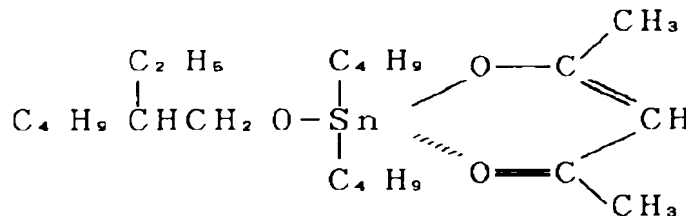
【0047】【参考例3】特公昭61-49332号公報記載の方法に基づき、数平均分子量4000のポリオキシプロピレンシロキソをプロモクロロメタンと反応させ、さらに末端水酸基をアシルオキシ基と反応させて、末端アシルオキシ基とした後、さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、有機重合体(P3)を得た。この有機重合体のポリオキシプロピレンシロキソ換算の数平均分子量は11000、 M_w/M_n は2.3であった。

【0048】【参考例4】ジ-n-ブチルスズブジレート10.0g(0.015モル)に対し、ジトリエーテルアセチル3.3g(0.015モル)を加え、ガラス製反応器中N₂雰囲気下で撹拌しながら130℃、3時間反応させ、硬化触媒(B1)を得た。

【0049】【参考例5】特開平6-16868号公報記載のジ-n-ブチルスズ(アセチルアセトナート)(2-ニチルヘキシルオキソ) (化8に構造を示す) 10.0g(0.022モル)に対し、ジメチルジメトキシシラン2.60g(0.022モル)を加え、ガラス製反応器中N₂雰囲気下で撹拌しながら60℃、3時間反応させ、硬化触媒(B2)を得た。

【0050】

【化8】



【0051】【参考例6】ジ-n-ブチルスズビスアセチルアセトナート10.0g(0.023モル)に対し、ジメチルジメトキシシラン2.78g(0.023モル)を加え、ガラス製反応器中N₂雰囲気下で撹拌しながら60℃、3時間反応させ硬化触媒(B3)を得た。

【0052】【参考例7】特開平6-16868号公報記載のジ-n-ブチルスズ(アセチルアセトナート)(2-ニチルヘキシルオキソ) (化8に構造を示す) 10.0g(0.022モル)に対し、ジメチルジメトキシシラン1.30g(0.011モル)を加え、ガラス製反応器中N₂雰囲気下で撹拌しながら60℃、3時間反応させ、硬化触媒(B7)を得た。

【0053】【参考例8】特開平6-16868号公報記載のジ-n-ブチルスズ(アセチルアセトナート)(2-ニチルヘキシルオキソ) (化8に構造を示す) 10.0g(0.022モル)に対し、ビニルジメトキシシラン1.63g(0.011モル)を加え、ガラス製反応器中N₂雰囲気下で撹拌しながら60℃、3時

間反応させ、硬化触媒(B8)を得た。

【0054】【実施例1】参考例1で得られた有機重合体(P1)100重量部に対し、膠質炭酸カルシウム(白石カルシウム(株)製、白艶華CCR)75重量部、重質炭酸カルシウム(白石カルシウム(株)製、ホワイエSB)75重量部、KBM603を2重量部、水添1-オレフィン油3重量部、酸化チタン20重量部、マタラ酸ジブチル50重量部を加え、湿分の入らない条件下で混練後、参考例4で合成した硬化触媒(B1)を2重量部添加し、よく混合し、組成物を得た。混合物を三分し、その一方を室温下に放置し3時間後、6時間後及び12時間後の硬化状態をみた。他方は5℃に放置し3時間後、6時間後及び12時間後の硬化状態をみた。結果を表1に示す。

【0055】【実施例2～5及び比較例1～5】表1、2に示す組成の混合物を実施例1と同様にして調製し、硬化状態をみた。ただし、比較例3、5にあってはジメトキシジメチルシランは硬化触媒B5又はB6と同時に添加した。結果を表1、2に記す。

【0056】なお、表中の単位はすべて重量部である
また、文中又は表中に示した硬化触媒及び、シランカップリング剤、その他の内容は以下の通りである

【0057】（硬化触媒）

B4：ジ-n-ブチルマグネシウム、

B5：ジ-n-ブチルマグネシウム（アセチルアセトナート）
（2-エチルヘキシルオキシド）、

B6：ジ-n-ブチルマグネシウム（アセチルアセトナート）

【0058】（シランカップリング剤）

KBM603：3-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学（株）製）、

KBM602：3-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン（信越化学（株）製）、

KBM403：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学（株）製）

*【0059】（その他）

エポキシ樹脂：エポコート828（油化シェルエポキシ（株）製）

【0060】実施例1、2、3をそれぞれ比較例1、2、4と比較すると硬化性、特に低温での硬化性が向上することが明らかである。また比較例3、5は組成物中にジメトキシジメチルシランを加えているため実施例2、3と同一の組成であるが、硬化性は向上していない。すなわち本発明による、有機スズ化合物（D）とR₂Si-OR（R'、Rは1価の有機基）で表されるケイ素化合物（C）の反応生成物が優れた硬化触媒となっていることが明らかである

【0061】

【表1】

			実 施 例				
			1	2	3	4	5
組 成 物	有機重合体（A） P 1		100	—	—	—	—
	P 2		—	100	50	100	100
	P 3		—	—	50	—	—
	膠質炭酸カルシウム		75	75	120	75	75
	重質炭酸カルシウム		75	75	30	75	75
	K B M 6 0 3		2.0	—	—	—	—
	K B M 6 0 2		—	2.0	—	2.0	2.0
	K B M 4 0 3		—	1.0	2.0	1.0	1.0
	水添ひまし油		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	エポキシ樹脂		—	—	5.0	—	—
	酸化チタン		20	20	5.0	20	20
	フタル酸ジオクチル		50	50	50	50	50
	硬化触媒 B 1		2.0	—	—	—	—
	B 2		—	2.0	—	—	—
	B 3		—	—	2.0	—	—
硬 化 状 態	2 0 ℃	3 時 間 後	○	●	△	●	●
		6 時 間 後	●	●	○	●	●
		1 2 時 間 後	●	●	●	●	●
	5 ℃	3 時 間 後	△	○	△	○	○
		6 時 間 後	○	●	○	●	●
		1 2 時 間 後	○	●	○	●	●

【0062】

【表2】

		比較例				
		1	2	3	4	5
組成物	有機重合体 (A) P 1	100	—	—	—	—
	P 2	—	100	100	50	50
	P 3	—	—	—	50	50
	膠質炭酸カルシウム	75	75	75	120	120
	重質炭酸カルシウム	75	75	75	30	30
	K B M 6 0 3	2.0	—	—	—	—
	K B M 6 0 2	—	2.0	2.0	—	—
	K B M 4 0 3	—	1.0	1.0	2.0	2.0
	水添ひまし油	3.0	3.0	3.0	1.0	1.0
	エポキシ樹脂	—	—	—	5.0	5.0
	酸化チタン	20	20	20	5.0	5.0
	フタル酸ジオクチル	50	50	50	50	50
	硬化触媒 B 4	2.0	—	—	—	—
	B 5	—	2.0	2.0	—	—
	B 6	—	—	—	2.0	2.0
	ジメトキシジメチルシラン	—	—	0.5	—	0.5
硬化状態	20℃					
	3時間後	×	△	△	×	×
	6時間後	△	○	○	△	△
	12時間後	○	●	●	○	○
	5℃					
	3時間後	×	×	×	×	×
	6時間後	×	△	△	×	×
	12時間後	△	○	○	△	△

【0063】

【発明の効果】加水分解性ケイ素基を有する有機重合体と本発明で使用する硬化触媒との組合せは、従来知られ*

*ているものに比較して、組成物が速く硬化し、特に低温での組成物の硬化が速いという効果を有する

フロントページの続き

(72)発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

※(72)発明者 早川 聖子

神奈川県横浜市金沢区長浜1-7-3-

※40

211